

Resolución razonada de las opciones A y B.

Opción A · Estructura, equilibrio y electroquímica

Cuestión 1 · Configuraciones electrónicas

- a) En una subcapa p caben como máximo seis electrones y en una subcapa s , dos. Por eso, las configuraciones A ($2p^7$) y B ($2s^3$) no cumplen el principio de exclusión de Pauli.
- b) La configuración C, $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, sí es válida y corresponde al manganeso, Mn, del grupo 7 y periodo 4; es un metal. La configuración D, $[\text{Ne}] 3s^2$, corresponde al magnesio, Mg, del grupo 2 y periodo 3; también es un metal.
- c) Para un electrón de un orbital $3d$, los números cuánticos son $n = 3$ y $l = 2$. El número magnético puede tomar cinco valores y el espín, dos:

$$m_l \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}, \quad m_s \in \left\{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\}.$$

Por tanto, las diez combinaciones posibles son

$$(3, 2, -2, \pm\frac{1}{2}), (3, 2, -1, \pm\frac{1}{2}), (3, 2, 0, \pm\frac{1}{2}), (3, 2, 1, \pm\frac{1}{2}), (3, 2, 2, \pm\frac{1}{2}).$$

- d) El magnesio pierde los dos electrones de $3s$ y forma Mg^{2+} , que tiene la configuración estable del neón. Su ion más estable es Mg^{2+} .

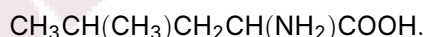
Cuestión 2 · Efecto de la presión en equilibrios gaseosos

Al aumentar la presión a temperatura constante, el equilibrio se desplaza hacia el lado con menor número de moles gaseosos. Los sólidos no se cuentan y primero ajustamos cada reacción.

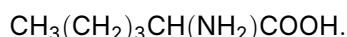
- a) $\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$. Hay cuatro moles de gas en los reactivos y uno en los productos; al comprimir, se desplaza a la derecha y aumenta la cantidad de Ni(CO)_4 .
- b) $\text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$. Hay dos moles gaseosos a la izquierda y cuatro a la derecha; al comprimir, se desplaza a la izquierda, aumentando los reactivos.
- c) $2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3\text{(g)}$. Hay tres moles gaseosos en los reactivos y dos en los productos; al comprimir, se desplaza a la derecha y aumenta el SO_3 .
- d) $2\text{O}_3\text{(g)} \rightleftharpoons 3\text{O}_2\text{(g)}$. Hay dos moles gaseosos a la izquierda y tres a la derecha; al comprimir, se desplaza a la izquierda y aumenta el O_3 .

Cuestión 3 · Leucina

- a) La leucina, ácido 2-amino-4-metilpentanoico, tiene fórmula semidesarrollada

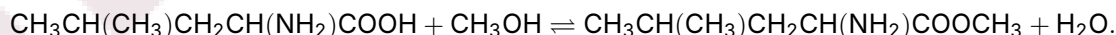


- b) Un isómero de cadena es el ácido 2-aminohexanoico, de cadena lineal:



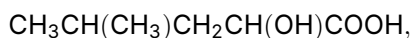
Conserva la fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, pero cambia el esqueleto carbonado.

- c) El grupo carboxilo reacciona con el metanol formando un éster y agua:



Los productos son 2-amino-4-metilpentanoato de metilo (leucinato de metilo) y agua. Es una esterificación.

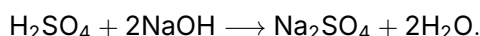
- d) Al sustituir el grupo amino por un grupo hidroxilo se obtiene



ácido 2-hidroxi-4-metilpentanoico.

Problema 1 · Neutralizaciones

- a) La reacción ajustada es



Calculamos los equivalentes de ácido y base:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2)(0,050) = 0,100 \text{ mol}, \quad n(\text{OH}^-) = (5)(0,050) = 0,250 \text{ mol}.$$

Cada mol de ácido sulfúrico neutraliza dos moles de OH^- , así que los 0,100 mol de ácido consumen 0,200 mol de base. Sobran 0,050 mol de OH^- en 0,100 L:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,050}{0,100} = 0,50 \text{ M}, \quad p\text{OH} = -\log(0,50) = 0,301.$$

A 25°C, $pH + p\text{OH} = 14$, por lo que

$$pH = 14 - 0,301 = 13,70.$$

b) La neutralización es $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Calculamos primero los moles de cada reactivo:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0,1}{40} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = \frac{0,1}{36,5} = 2,740 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

El HCl está en exceso:

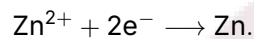
$$n_{\text{exceso}}(\text{HCl}) = 2,740 \cdot 10^{-3} - 2,50 \cdot 10^{-3} = 2,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Al quedar disuelto en aproximadamente 1 L, $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 2,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, y

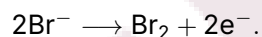
$$pH = -\log(2,40 \cdot 10^{-4}) = 3,62.$$

Problema 2 · Electrólisis de sales fundidas

a) En el ZnBr_2 fundido, los iones móviles son Zn^{2+} y Br^- . En el cátodo ocurre la reducción:



En el ánodo ocurre la oxidación:



b) Para depositar cinc se necesitan dos moles de electrones por mol de metal. Aplicamos la ley de Faraday:

$$Q = n(e^-)F = \left(2 \frac{1,00}{65,4}\right) (96485) = 2,95 \cdot 10^3 \text{ C}.$$

Como $Q = It$, el tiempo con $I = 10 \text{ A}$ es

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{2,95 \cdot 10^3}{10} = 295 \text{ s}.$$

c) En una hora circula la carga

$$Q = It = (10)(3600) = 36000 \text{ C}, \quad n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{36000}{96485} = 0,373 \text{ mol}.$$

Los moles de vanadio depositados son

$$n(\text{V}) = \frac{3,8}{50,9} = 0,0747 \text{ mol}.$$

La carga del ion se obtiene dividiendo los moles de electrones entre los moles de átomos:

$$z = \frac{n(e^-)}{n(\text{V})} = \frac{0,373}{0,0747} \simeq 5.$$

El ion de la sal es V^{5+} .

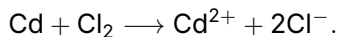
Opción B · Redox, cinética y combustión

Cuestión 1 · Ajuste y espontaneidad de reacciones redox

a) El cadmio se oxida y el cloro se reduce:



La ecuación iónica ajustada es



El potencial de la reacción es

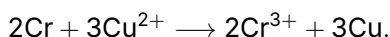
$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 1,36 - (-0,40) = 1,76 \text{ V} > 0.$$

La reacción es espontánea.

b) El cromo se oxida a Cr^{3+} y el cobre(II) se reduce a Cu. Igualamos los seis electrones intercambiados:



Por tanto,



El potencial estándar es

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = 0,34 - (-0,74) = 1,08 \text{ V} > 0.$$

También es espontánea.

Cuestión 2 · Ley de velocidad

El orden respecto de A es 2 y respecto de B es 1, de modo que la ley de velocidad es

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}],$$

y el orden total es $2 + 1 = 3$.

a) Falsa. El orden total no es 2, sino 3.

b) Falsa. La velocidad tiene unidades de concentración/tiempo. Por tanto,

$$[k] = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1},$$

no $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

c) Verdadera. A temperatura fija, duplicar la concentración de A cambia la velocidad, pero no la constante cinética k , que no depende de las concentraciones de los reactivos.

d) Falsa. Para $\text{A} + \text{B} \longrightarrow 2\text{C}$, la velocidad de reacción se relaciona con la variación de concentración mediante

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{A}]}{dt},$$

pues el coeficiente estequiométrico de A es $\nu_A = 1$. No corresponde el factor $1/2$.

Cuestión 3 · Ácidos y bases conjugadas

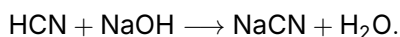
a) El ácido más débil es el de mayor pK_a , porque $K_a = 10^{-pK_a}$. Entre los valores dados, el HCN tiene el pK_a mayor (9,21); por tanto, es el ácido más débil.

b) La base conjugada de mayor fortaleza es CN^{-} . Para un par conjugado se cumple $K_a K_b = K_w$:

$$K_b(\text{CN}^{-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,21}} = 10^{-4,79} = 1,62 \cdot 10^{-5}.$$

c) A igual concentración, la disolución de HClO_2 tendrá el pH menor, ya que este ácido es el más fuerte: tiene el menor pK_a y se ioniza en mayor proporción.

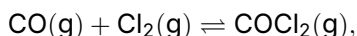
d) La neutralización es



El producto salino es cianuro de sodio.

Problema 1 · Equilibrio entre monóxido de carbono y cloro

a) Para



la constante de concentración es

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{1,25}{(0,5)(0,5)} = 5 \text{ L mol}^{-1}.$$

b) Al aumentar el volumen, la presión disminuye y el equilibrio se desplaza hacia el lado con más moles gaseosos. Los reactivos suman dos moles de gas y el producto, uno; por ello, aumentan $[\text{CO}]$ y $[\text{Cl}_2]$, y disminuye $[\text{COCl}_2]$.

c) Al reducir a la mitad el volumen, las concentraciones se duplican de forma instantánea:

$$[\text{CO}]_0 = 1,0 \text{ M}, \quad [\text{Cl}_2]_0 = 1,0 \text{ M}, \quad [\text{COCl}_2]_0 = 2,5 \text{ M}.$$

El cociente de reacción es $Q_c = 2,5/(1,0 \cdot 1,0) = 2,5 < K_c$, así que la reacción avanza hacia la derecha. Si x es el aumento de $[\text{COCl}_2]$,

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 1 - x, \quad [\text{COCl}_2] = 2,5 + x.$$

Imponemos la constante de equilibrio:

$$5 = \frac{2,5 + x}{(1 - x)^2} \implies 5x^2 - 11x + 2,5 = 0.$$

La raíz compatible con concentraciones no negativas es

$$x = \frac{11 - \sqrt{71}}{10} = 0,257.$$

Así,

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,743 \text{ M}, \quad [\text{COCl}_2] = 2,757 \text{ M}.$$

Problema 2 · Combustión de una mezcla de propano y butano

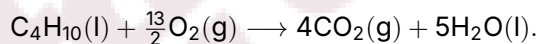
a) Para cada combustible aplicamos

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}).$$

Las combustiones ajustadas son



y



Para el propano:

$$\Delta H_c^\circ = 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-119,8) = -2203,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para el butano:

$$\Delta H_c^\circ = 4(-393,5) + 5(-285,8) - (-148,0) = -2855,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b) Sean x y y los moles de propano y butano. La masa total y el calor liberado dan el sistema

$$\begin{cases} 44x + 58y = 1000, \\ 2203,9x + 2855,0y = 4,95 \cdot 10^4. \end{cases}$$

Al resolverlo:

$$x = 7,25 \text{ mol}, \quad y = 11,74 \text{ mol}.$$

c) Cada mol de propano produce 3 mol de CO_2 , y cada mol de butano, 4 mol. Por tanto,

$$n(\text{CO}_2) = 3x + 4y = 3(7,252) + 4(11,740) = 68,71 \text{ mol}.$$

Con $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}$:

$$m(\text{CO}_2) = (68,71)(44) = 3023 \text{ g} = 3,02 \text{ kg}.$$